

**ADDITIVE FOR WATER-BASE INK AND WATER-BASE INK  
COMPOSITION**

Patent Number: JP10007958  
Publication date: 1998-01-13  
Inventor(s): HAYASHIDA HIDEKI; UOTANI NOBUO  
Applicant(s): SHOWA DENKO KK  
Requested Patent: ☐ JP10007958  
Application Number: JP19960164729 19960625  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D11/00 ; C09D11/10  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an additive for water-base ink which is esp. excellent in water resistance and can give a record with a high-quality image hardly accompanied by blur of characters, images, etc., or border blur at the place where two colors are applied one on top of another and to provide a water-base ink compsn. contg. the same.

**SOLUTION:** This additive is a polyorganosiloxane-modified amphiphilic polymer which has polyorganosiloxane units and is obtd. by copolymerizing a hydrophilic ethylenically unsatd. monomer and a hydrophobic ethylenically unsatd. monomer or polymerizing an amphiphilic ethylenically unsatd. monomer in the presence of a polyorganosiloxane having mercaptized org. groups.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7958

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T S		11/10	P T S

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平8-164729	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月25日	(72) 発明者	林田 英樹 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	魚谷 樹夫 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 水性インク用添加剤および水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 被記録物上に形成された文字や画像等のにじみや色重ね時の境界にじみの少ない高画質な記録をすることができ、とりわけ耐水性に優れた水性インク用添加剤および水性インク組成物の提供をする。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーが、親水性エチレン性不飽和モノマーと疎水性エチレン性不飽和モノマーとを、または両親媒性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有有機基を有するポリオルガノシロキサンの存在下で重合させて得られたポリオルガノシロキサン変成両親媒性ポリマーである請求項1記載の水性インク用添加剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親水性ポリマーからなる水性インク用添加剤。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親水性ポリマーが、親水性エチレン性不飽和モノマーと疎水性エチレン性不飽和モノマーとを、または両親水性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有有機基を有するポリオルガノシロキサンの存在下で重合させて得られたポリオルガノシロキサン変性両親水性ポリマーである請求項1記載の水性インク用添加剤。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサンがポリシルセスキオキサンおよび/またはポリジアルキルシロキサンである請求項2記載の水性インク用添加剤。

【請求項4】 請求項1〜4記載の水性インク用添加剤が着色剤、分散剤、水および水溶性有機溶剤に配合してなることを特徴とする水性インク組成物。

【請求項5】 形成された被膜表面のケイ素濃度が6%以上である請求項1〜請求項4の水性インク組成物。

【請求項6】 着色剤が顔料である請求項5記載の水性インク組成物。

【請求項7】 インクジェットプリンター用インク組成物である請求項4〜6記載の水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオルガノシロキサン系の水性インク用添加剤に関し、特に耐水性に優れた水性インク用添加剤に関し、さらにインクジェットプリンター用の水性インク用添加剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の水性インク組成物は、酸性染料、直接染料、分散染料を水性媒体中に溶解したものである。着色剤として水溶性の色素を使用するため、特に普通紙に記録した場合、記録物の耐水性が劣ることが問題であり、これら染料を用いたインクの記録物は耐光性の面でも不十分である。例えば、水系塗料の場合、耐水性を付与するためにフッ素あるいはシリコーンを含む樹脂エマルジョン化させたり、あるいはフッ素あるいはシリコーンを含む樹脂単量体をエマルジョン重合させた樹脂が提案されている（例えば、特開平5-179191あるいは特開平5-310857）。しかし、耐水性を発現させるためには樹脂中に含まれるフッ素あるいはシリコーン含有量を高くする必要があるが、また一般的に樹脂自体がアクリル変性であるために、エチレン性不飽和基を有するフッ素あるいはシリコーンを使用した場合、エチレン性不飽和単量体との共重合性がよくないため必ずしもポリマー中にフッ素あるいはシリコーンのユニットが組み込まれないという問題があった。

【0003】 インクジェットプリンター用インク組成物の場合、従来より安全、健康、環境などの理由から水等をベースとした液体のインク組成物が使用されている。

基本的に、目詰まりや沈殿を生じずに水に良く溶ける染料あるいは顔料が、乾燥後は被記録物上で耐水性でなければならないという問題を解決するために、被記録物の前処理、インクの配合、後処理などが検討されている

（特開平4-103676、にじみ防止対策として特開昭61-55277等）。耐水性改善の試案として、例えば、ラテックス粒子、エマルジョン、マクロエマルジョンまたは界面活性剤の凝集などのコロイド構造中に染料分子を分散させたコロイド状ディスページョン性や、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンのような耐水性向上剤の添加が検討されている。また記録形成後に外部からのエネルギー供給または化学的処理で耐水性を向上させることも検討されており、たとえばインクに添加した多塩基酸の無水物と多価アルコールを加熱で反応させて水不溶の架橋ポリマーに変換するあるいは架橋性化合物でセルロース繊維と染料分子との間に共有結合を形成させるなどが提案されている。

【0004】 しかしこのようにコロイド状ディスページョンインクを用いた場合、微細なインクジェットヘッドのノズル中でインクが固化してしまい目詰まりを起こしたり、コロイド状態自体が不安定であるためにインクの寿命が短くなるという欠点があった。ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンのような耐水性向上剤を使用した得られた被記録物上に形成された文字や画像の耐水性は、インクのpHに依存するという欠点を持っている。また記録形成後に外部からのエネルギー供給または化学的処理で耐水性を向上させるような方法では装置自体が複雑になりコスト的にも有利ではない。本発明は以上のような問題点に鑑みてなされたもので、本発明に示すような水性インク組成物は今まで提案されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の水性インク用添加剤または水性インク組成物を使用することにより、被記録物上に形成された文字や画像等のにじみや色重ぬ時の境界にじみの少ない高画質な記録をすることができ、とりわけ耐水性に優れた水性インク用添加剤および水性インク組成物の提供を目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記問題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、本発明をなすに至った。即ち、本発明は1) ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親水性ポリマーからなる水性インク用添加剤、2) ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親水性ポリマーが、親水性エチレン性不飽和モノマーと疎水性エチレン性不飽和モノマーとを、または両親水性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有有機基を有するポリオルガノシロキサンの存在下で重合させて得られたポリオルガノシロキサン変性両親水性ポリマーである上記1) 記載の水性インク用添加剤、3) ポリオルガノシロキサンがポリシルセスキオキサンおよび/

またはポリジアルキルシロキサンである上記2)記載の水溶性インク用添加剤、4)上記1)～3)記載の水溶性インク用添加剤を着色剤、分散剤、水および水溶性有機溶剤に配合してなることを特徴とする水溶性インク組成物、5)形成された被膜表面のケイ素濃度が6%以上である1)から4)の水溶性インク組成物、6)着色剤が顔料である上記5)記載の水溶性インク組成物、7)着色剤が樹脂エマルジョン着色体である上記5)記載の水溶性インク組成物、8)インクジェットプリンター用インク組成物である上記4)～7)記載の水溶性インク組成物であることを特徴とする。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水溶性インク用添加剤および水溶性インク組成物について詳細に説明する。本発明の水溶性インク用添加剤に用いられる両親媒性ポリマーは親水性セグメントと疎水性セグメントおよびポリオルガノシロキサンユニットから構成される。それぞれのセグメントは、例えば1種類もしくは2種類以上の親水性エチレン性不飽和モノマーおよび、1種類もしくは2種類以上の疎水性エチレン性不飽和モノマーおよび1種類もしくは2種類以上の両親媒性エチレン性不飽和モノマーとを、またはポリオルガノシロキサンユニットを誘導するメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物の存在下でラジカル共重合により合成することができる。親水性セグメントおよび疎水性セグメントの割合は、各セグメントの種類と構造により変化するもので一般的に規定することは難しく、得られたポリマーが結果的に両親媒性を示すときの割合が、親水性セグメントおよび疎水性セグメントの割合となる。

【0008】本発明の水溶性インク用添加剤に用いられるポリオルガノシロキサン変性の両親媒性ポリマーは、次のような構造を有することができる。即ち、ポリオルガノシロキサンの分子末端にメルカプト基が1個存在する場合には、ポリオルガノシロキサンユニットがエチレン性不飽和モノマー重合体の片末端に付加したブロック重合体になり、メルカプト基がポリオルガノシロキサンの側鎖に存在する場合、メルカプト基が1個の場合にはグラフト型共重合体になる。さらに、メルカプト基が1分子中に多数存在する場合は、樹型共重合体になる。

【0009】本発明における両親媒性ポリマーの合成に用いられる親水性エチレン性不飽和モノマーは、一般に水に可溶でラジカル重合能のあるものはすべて使用することができる。たとえば(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルオキソギン、1,1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレート等を代表例として挙げるることができる。このような一般に水に

可溶である親水性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミドなどが好ましい。

【0010】両親媒性ポリマーの合成に用いられる両親媒性エチレン性不飽和モノマーとしては、一般に水および各種溶媒に可溶であり、たとえば、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-(メタ)アクリルモノホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-Eシリーズ、P-E-90、P-E-200、P-E-350)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-MEシリーズ、P-ME-100、P-ME-200、P-ME-400)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-Pシリーズ、P-P-1000、P-P-500、P-P-800)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-P-Pシリーズ、70PEP-370B)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-55PET-800)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-NKH-5050)、ポリプロピレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-A-P-400)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-A-E-350)等を代表例として挙げる。このような一般に水および各種溶媒に可溶である両親媒性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリルモノホリン、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-Eシリーズ、P-E-90、P-E-200、P-E-350)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-MEシリーズ、P-ME-100、P-ME-200、P-ME-400)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-Pシリーズ、P-P-1000、P-P-500、P-P-800)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-P-P-Pシリーズ、70PEP-370B)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-55PET-800)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製プレナム-NKH-5050)、ポリプロピレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)

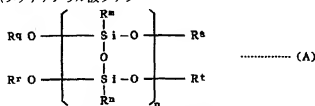
製ブレンマーAP-400)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーAE-350)が好ましい。

【0011】また疎水性エチレン性不飽和モノマーとしては、一般に水を除く各種溶媒に可溶であり、たとえば、(メタ)アクリル酸エステル(例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸等)、スチレン類(例えばスチレン、メチルスチレン等)、脂肪族ビニルエステル[例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等]、塩化ビニル等を代表例として挙げることができる。このような一般に水を除く各種溶媒に可溶である親水性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、(メタ)アクリル酸エステル[例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル

ル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸等)、スチレン類(例えばスチレン、メチルスチレン等)などが好ましい。

【0012】本発明におけるメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシリコキサン化合物としては、たとえば、主鎖骨格が、ポリシルセスキオキサンあるいは、ポリジアルキルシリコキサンを挙げることができる。主鎖骨格がポリシルセスキオキサンの場合、メルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサンは、メルカプト基が側鎖に導入されたもの(a)と主鎖の末端に導入されたもの(b)が存在する。側鎖にメルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサン(a)は、例えば下記式(A)で表される構造を有しており、式中、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は側鎖有機基であり、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>は、主鎖の末端基であり、pは繰り返し単位である。

【化1】



上記メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン(a)では、主鎖末端基(式(A)では、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>)がトリアルキルシリル化され、トリアルキルシリルオキシ基(-O-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>:R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、互いに同一または相異なるアルキル基を示す)となっている。また、側鎖有機基(式(A)では、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>)は、それぞれアルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれるものと、下記式〔1〕で表されるメルカプト基含有有機基からなるものと両者が存在している。このようなメルカプト基含有有機基は、該メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン中に、全側鎖有機基のうち、1分子当たり平均して少なくとも1個以上で、通常5.0個以下、好ましくは3.2個以下、さらに好ましくは1.6個以下が望ましい。

【化2】

-R<sup>4</sup>-SH

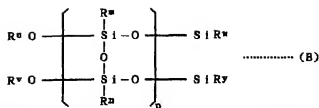
.....(1)

(式〔1〕中、R<sup>4</sup>は炭素数1〜20のアルキル基(たとえば、ジメチレン基、トリメチレン基、1,2-プロピレン基などが好ましい)、アルケニレン基、アラルキレン基、置換もしくは非置換フェニル基(たとえば、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基などが好ましい)を表す。)

【0013】このような本発明に係るメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンの数平均分子量は、特に限定はないが好ましくは500〜50,000であり、特に好

ましくは1,000〜10,000である。メルカプト基が側鎖に導入されたポリシルセスキオキサンは、特に限定されないがその一例として特願平7-37571号において記述された方法により製造することができる。即ち、トリアルキルシリル化されていないメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンを製造した後、トリアルキルシリル化を行うことによって得ることができる。トリアルキルシリル化されていないメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンは、メルカプト基を有するトリアルコキシランおよび/またはトリクロロシランと、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を有するトリアルコキシランおよび/またはトリクロロシランとの加水分解縮合により製造することができる。メルカプト基を含有するトリアルコキシランおよび/またはトリクロロシランとしては、具体的には、例えば、メルカプトプロピルトリオキシラン、メルカプトプロピルトリエトキシラン、メルカプトプロピルトリクロロシラン、メルカプトブチルトリクロロシランなどが挙げられる。トリアルキルシリル化は、上記のトリアルキルシリル化されていないメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンを常法により行う。主鎖の末端にメルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサン(b)は、例えば下記式(B)で表される構造を有しており、式中、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は側鎖有機基であり、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>、-O-R<sup>a</sup>、-O-R<sup>b</sup>は、主鎖の末端基であり、pは繰り返し単位である。

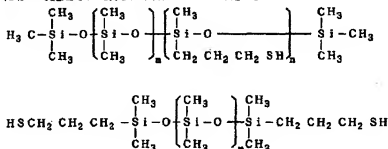
【化3】



本発明に係るメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンでは、主鎖末端基(式(B)では、 $-O-R^a$ 、 $-O-R^b$ 、 $-O-R^c$ 、 $-O-R^d$ )がトリアルキルシリル化あるいは主鎖末端基のうち1分子当たり少なくとも1つはメルカプト基を含むトリアルキルシリルオキシ基となっている。

【0014】メルカプト基を含まない末端トリアルキルシリルエーテル基、 $-O-SiR^1R^2R^3$  ( $R^1, R^2, R^3$  は、互いに同一または相異なるアルキル基を示す)で表れる。メルカプト基を含むトリアルキルシリルエーテル基、 $-O-Si(R^1R^2)R^3-SH$  ( $R^1, R^2, R^3$  は炭素数1~20のアルキル基 (たとえば、ジメチレン基、トリエチレン基、2-プロピレン基など) であってもよい)。アルケニル基、アラルキレン基、置換もしくは非置換フェニル基 (たとえば、1, 3-フエニレン基、1, 4-フエニレン基など) が好ましい) アルキル基、アラルキレン基、置換もしくは非置換フェニル基を示す)で表れる。また、主鎖末端基にあるメルカプト基は特に限定されないが、該トリアルキルエーテル基中に、全く無末端基のうち、1分子当たりの平均して少なくとも1個以上で、通常4個以下、好ましくは3、2個以下、さらに好ましくは1、6個以下が望ましい。上記メルカプト基含有ポリシリルエーテル基の数平均分子量は、500~50,000であり、好ましくは1,000~10,000である。

【0015】メルカプト基が末端に導入されたポリシルセスキオキサン(b)は、メルカプト基が側鎖に導入されたポリシルセスキオキサン(a)とはほぼ同様の方法にて製造することができ、製造する際の加水分解割合用の水、触媒の種類、触媒の量および反応温度は、特許平7-337571号において記述された方法と同様で

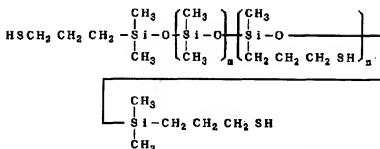
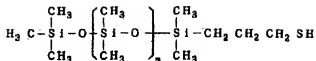


## 【化5】

ある。メルカプト基が末端に導入されたポリシリルセスキオキサン (b) を製造する場合、メルカプト基が側鎖に導入されたポリシリルセスキオキサン (a) と異なる点に注目して説明する。メルカプト基が末端に導入されたポリシリルセスキオキサン (b) の製造においては、使用することのできるトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランは、アリル基、アレン基、アセチン基、アリルケトン基、置換もしくは置換換フェニル基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランであり、メルカプト基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランを使用する必要がある。また、メルカプト基が末端に導入されたポリシリルセスキオキサン (b) の製造においては、使用することのできるシリル化剤は、特開平7-37571号において記述したものとメルカプト基を有するシリル化剤の両方を導入し、導入するメルカプト基に応じてそれぞれの割合を調整すればよい。メルカプト基を有するシリル化剤としては、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピル)テトラメチルジシロキサン、ジメチルメルカプトプロピルメチルシラン、ジメチルメルカプトプロピルトリクロロシラン等が挙げられる。

【0016】主鎖骨格がポリリアルキシルシロキサンの場合、メルカプト基を1個以上含有するポリリアルキシルシロキサンは、ポリリアルキシルシロキサンの側鎖にメルカプト基を導入したもの（側鎖型）、ポリリアルキシルシロキサンの両末端にメルカプト基を導入したもの（両末端型）、ポリリアルキシルシロキサンの片末端にメルカプト基を導入したもの（片末端型）およびポリリアルキシルシロキサンの側鎖と片末端の両方にメルカプト基を導入したもの（側鎖片末端型）がある。代表例を示せば、

【化4】



等を挙げることができる。メルカプト基を含有するポリジアルキルシロキサンにおけるメルカプト基は、該ポリジアルキルシロキサン中に、1分子当たり平均して少なくとも1個以上で、通常4、0個以下、好ましくは1、2個以下、さらに好ましくは1、6個以下が望ましい。このような本発明に係るメルカプト基含有ポリジアルキルシロキサンの数平均分子量は、5,000～50,000であり、好ましくは1,000～10,000である。

【0017】上記のメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物の使用量は、通常エチレン性不飽和酸水性モノおよびエチレン性不飽和酸水性モノ100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.1～40重量部の範囲で選べばよい。発明に係るポリオルガノシロキサン化合物を有する両親媒性ポリマーは以下の手順にしたがって合成することができる。すなわち、上記メルカプト性不飽和モノ、酸水性エチレン性不飽和モノあるいは両親媒性エチレン性不飽和モノノーマーに所定割合のメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物を配合し、ラジカル重合開始剤の存在下、通常の条件に従って重合する。上記ラジカル重合開始剤は通常、一般のラジカル重合開始剤として使用されるものであればあらゆるものが使用でき、たとえばアゾ系重合開始剤（例えば2, 2'-アゾビス（イソブチルニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシフェニルニトリル）、2-シアノ-2-プロピルアゾフォルムアミド、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2, 2'-アゾビス（2-ヒドロキシメチルプロピオニール）等）、パーオキシ系重合開始剤（例えばイソブチルパーオキシド、2, 4-ジクロロペンチルパーオキシド、ペンソイルパーオキシド、トールシルパーオキシド、トープチルエチルパーオキシド、トープチルヒドロパーオキシド等）等が挙げられ、これらを組み合わせて使用することもできる。

【0018】上述の重合反応は通常有機溶媒の存在下で

けられる。有機溶媒としては、例えば炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等）、ケトン類（アセトン、メチルセチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等）、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン等）、アミド類（例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等）、ヒロリドン種類（例えば1-メチル-2-ヒロリドン、ヒロリドン、ε-カプトラクタム等）、グリコール類（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキセレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等）、グリコールエーテル類（2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(2-メトキシ)エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等）などが挙げられる。反応温度は特に限定しないが、ラジカル重合が開始時期を好むような温度であればよく、通常より10〜180℃が好ましく、段階的に低温度から高温まで上昇させる方法をとってもよい。反応時間は特に限定されないが、通常1〜24時間が好ましい。このようにして得られたポリオキサノシクロシヤンユートを用いると、

線性ポリマーの重量平均分子量は5,000~100,000であり、好ましくは6,000~30,000であることが望ましい。

【0019】本発明の水溶性インク組成物は上記水性インク用添加剤とともに着色剤、分散剤、溶媒が配合され必要に応じその他成分が配合されている。本発明に使用できる着色剤としては、染料、顔料の何れも使用可能であり、分散染料、塩基性染料、酸性染料、反応染料、直接染料、硫化染料、媒染染料、アゾイック染料、食用染料、油性染料、有機顔料（アゾ系顔料、縮合ポリアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料、ジオキサジノン系顔料、インジゴ系顔料、ナイロジゴケイ顔料、ペリノン、ペリレン系顔料、メラミン系顔料等）、無機顔料（酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等）等が挙げられる。これらの着色剤の添加量は、着色剤の種類、溶媒成分、インクに対して要求されている特性等に依存するが、一般的にはインク全重量に対して0.2~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の範囲で使用する。また、樹脂エマルジョン着色体の使用量は全インク組成物に対して10~50重量%使用でき、10重量%未満では印字が薄くなり、50重量%を超えると粘度が高くなり印字しにくくなる。

【0020】本発明の水溶性インク組成物に用いられる分散剤としては各種の陰イオン性（アニオン性）界面活性剤、非イオン性（ノニオン性）界面活性剤、陽イオン性（カチオン性）界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、スルホコハク酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0021】非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤および両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルベタイン類、アミノキサイド類が挙げられる。また、高分子系分散剤として

はポリアクリル酸、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/アクリル酸/アクリル酸エステル共重合体、スチレン（無水）マレイン酸共重合体、スチレン/（無水）マレイン酸/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/（無水）マレイン酸/ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン/（無水）マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン/アクリル酸共重合体あるいはこれらの塩、およびこれらのアルキルアミン塩型もしくは第4級アンモニウム塩型のカチオン性高分子系分散剤が挙げられる。（尚、（無水）マレイン酸は「無水マレイン酸またはマレイン酸」を表す。）

【0022】本発明における水溶性インク組成物用溶媒は限定されないが、水または水及び水溶性有機溶剤との混合物からなってもよい。水はイオン交換水、膜外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、超純水を用いることができる。またインクを長期間保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止するために、紫外線照射、過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることもできる。

【0023】水溶性有機溶剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキササントリオール等のアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリルアセトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジアセトン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ヒロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-アゾバンスルホン酸の硫黄化合物、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、チオグリコール、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエ



チルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホリアルミド等の多官能基化合物が挙げられる。さらに上記の水溶性有機溶媒を2種類以上組み合わせてもよい。

【0024】水および水溶性有機溶剤の混合比率は特に限定されないが、好ましくはインクの表面張力が、30 dyn/cm以上、またインクの粘度が5℃にて50 cps以下になる混合比率が望ましい。表面張力が30 dyn/cm未満では良好な印字が得られない。またインク粘度が50 cpsを超えれば、インク吐出が不安定になる。

【0025】本発明の必須成分は上記の通りであるが、その他に水性インクジェット記録用インクに一般的に用いられている浸透促進剤、表面張力調整剤、アミン類等のpH調整剤、尿素及びその誘導体等のヒドロロビ剤、防かび、防腐剤、エチレンジアミン4酢酸等のキレート剤、防錆剤、消泡剤、擬塑性付与剤等を必要に応じて添加することも可能である。さらにインクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0026】必要に応じて添加し得る浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤、ジェタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコール類が挙げられる。pH調整剤としてはカゼソーダ、炭酸ソーダ、アルカノールアミン、アンモニア、亜リン酸塩、カルボン酸塩、亜硫酸塩、アミン塩等が使用可能である。防錆剤としては、ベンゾトリアゾール及びその誘導体やジシクロヘキシルアンモニウムナトリウム等が使用可能である。防腐剤としては、ソルビン酸カリウム、安息香酸ソーダ、ベンタクロロフェニルナトリウム、ジヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゼンビスイソシアリル-3-オン等が使用可能である。

【0027】消泡剤としては、例えば、ポリエーテル変成シリコンからなるシリコン系、プルロニック型エチレンオキサイド低モル付加物からなるプルロニック系、及び2-エチルヘキサノール等のアルコール系消泡剤が挙げられる。擬塑性付与剤としては、一般の水溶性高分子のうち天然多糖類や半合成セルロース系高分子が使用可能である。更に詳しく説明すると、天然多糖類としては、グルコース、ガラクトース、ラムノース、マンノース、及びグルクロン酸塩等の単糖類から構成される高分子化学構造を有するグワガム、ロウカストビーンガム、ウェランガム、ラムザンガム、キサンタンガム等が使用可能で、半合成セルロース系高分子としてはセルロースの水酸基をエスチル化またはエーテル化して水溶化したメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が使用可能である。

【0028】本発明のポリオルガノシロキサンユニット

を有する両親媒性ポリマーからなる水性インク用添加剤は、全インク組成物の重量で0.01%~30%の範囲、好ましくは全インク組成物の重量で0.05%~10%の範囲、さらに好ましくは全インク組成物の重量で0.1%~8%の範囲で添加する。ポリマーの量が多すぎる場合には所望のインク粘度を維持することが難しく、少なすぎる場合には撥水性の発現効果がなくなってしまう。水性インク添加剤および水性インク組成物の使用される用途は限定されないが、筆記用インク、オフセット印刷用インク、消去性インク、孔版印刷用インク、スタンプ補充用インク、カラフィルター用インク、グラビア印刷用インク等であるが、特にインクジェットプリンター用インクに望ましい。

【0029】ここで用いられるインクジェットプリンター用インク組成物の調製法は、限定されないが、例えば染色剤に染料等を用いた場合には、水を40~70℃に加熱し、スクリー等で攪拌、混合、溶解を行うことにより得られる。また顔料等を用いた場合には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーター、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波モノナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等により溶解、分散を行なうことにより得られる。本発明の水性インク組成物を例えば、インクジェットプリンターで印字した場合、被記録物上に形成された文字や画像等のにじみや色重む時の境界ににじみの少ない高画質な記録をすることができ、とりわけ耐水性の効果に優れたものとなる。

【0030】

【実施例】以下実施例により本発明を水性インクジェットインクの好ましい具体例との関連でさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【合成例1】メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンの合成の例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および逆流冷却管を取付けた500ccのフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン9.98g(5.0・8.7mmol)、メチルトリエトキシシラン19.95g(11.19・13.3mmol)、フェニルトリエトキシシラン5.95g(3.0・0.0mmol)および純水6.4・8.7g(3.60・0.0mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液2.15gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、2.9・1.6gのヘキサエチルジシロキサン(17.9・6.0mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を13.47g加えた後、室温にて2時間攪拌しさらに12時間放置した。下層部分を抜き出し150gの酢酸ブチルを添加後、攪拌

しながら40℃、200mmHgの減圧下で濃縮を行い、150gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを200g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液を濾過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、82.68gの無色透明な粘稠な液体を得た。このものの数平均分子量をGPCで測定したところ、300であった。IRスペクトルおよびラマンスペクトルから2560cm<sup>-1</sup>付近にメルカプト基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーをポリマー-Aとする。

【0031】〔合成例2〕 ポリシルセスキオキサン含有両親水性ポリマーの合成例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、12.33gのメチルメタクリレート(12.3, 15mmol)、12.83gのスチレン(12.6, 85mmol)、47.74gのプレナーPME-400(日本油脂(株)製)(98.52mmol)、31.80gのポリマー-Aを加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、23.66gの混合モノマーと102.13gの3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、窒素窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.7gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃にて30分保った後、さらに81.03gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.4gを加え、90℃にて3時間反応を続けた。室温まで冷却後、207gの無色透明液を得た。このものの数平均分子量は14,000であった。ポリマー-Aに起因するラマンスペクトルの2560cm<sup>-1</sup>付近のメルカプト基に基づく吸収は消失した。また<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルメタクリレートのスチレン、プレナーPME-400の比は、1:1:0.8であり、ポリマー-Aの含量は30wt%であった。得られたポリマーをポリマー-Bとする。

【0032】〔合成例3〕 ポリシルセスキオキサン含有両親水性ポリマーの合成例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた500ccのフラスコに、メチルトリエトキシシラン199.55g(1119, 13mmol)、フェニルトリメトキシシラン9.95g(30, 0.0mmol)および純水64.87g(3600, 0.0mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液12.15gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、50.75gの1, 3-ビス(3-メルカプトアプロピル)

テトラメチルジシロキサン(179, 60mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を13.47g加えた後、室温にて2時間攪拌しさらに12時間放置した。下層部分を抜き出し150gの酢酸ブチルを添加後、攪拌しながら40℃、200mmHgの減圧下で濃縮を行ない、150gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを200g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液を濾過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、84.3gの無色透明な粘稠な液体を得た。このものの数平均分子量をGPCで測定したところ、3,200であった。IRスペクトルおよびラマンスペクトルから2560cm<sup>-1</sup>付近にメルカプト基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーをポリマー-C-1とする。

【0033】温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、20.02gのメチルメタクリレート(199, 96mmol)、20.83gのスチレン(200, 0.0mmol)、48.46gのプレナーPME-400(日本油脂(株)製)(100, 0.0mmol)、10.06gのポリマー-C-1を加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、19.87gの混合モノマーと96.91gの3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、窒素窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.2gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃にて30分保った後、さらに79.50gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.1gを加え、90℃にて3時間反応を続けた。室温まで冷却後、200gの無色透明溶液を得た。このものの重量平均分子量は30,000であった。ポリマー-C-1に起因するラマンスペクトルの2560cm<sup>-1</sup>付近のメルカプト基に基づく吸収は消失した。また<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルメタクリレートスチレン、プレナーPME-400の比は、1:1:0.5であり、ポリマー-C-1の含量は9wt%であった。得られたポリマーをポリマー-C-2とする。

【0034】〔合成例4〕 ポリジメチルシロキサン含有両親水性ポリマーの合成例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、12.33gのメチルメタクリレート(12.3, 15mmol)、12.83gのスチレン(12.6, 85mmol)、47.74gのプレナーPME-400(日本油脂(株)製)(98.52mmol)、31.80gの両末端にメルカプト基が導入され

たポリジメチルシロキサンX-22-167B(信越化学工業(株)製)を加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、2.3、6.6gの混合モノマーと10.2、1.3gの3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、窒素窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.7gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃にて30分保った後、さらに81.03gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの酢酸3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.4g

#### 調製例1 染料系インクジェット用水性インクの調製

ポリシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

C、I、ダイレクトブラック19

2.0部

ジエチレングリコール

8.0部

グリセリン

10.0部

合成例2で合成したポリマーB

0.5部

水

79.5部

200mlのフラスコにC、I、ダイレクトブラック19を2g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを8g、イオン交換水を80gを添加して、60℃で2時間攪拌し、0.8μm径のメンブランフィルターを用いてろ過を行ない、インクジェットプリンター用インクを

得た。このものに、上記合成例2で合成したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液Bをそれぞれを2.0重量%、5.0重量%添加し、室温にて10時間攪拌した。

#### 【0036】

#### 調製例2 染料系インクジェット用水性インクの調製

ポリシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

エイゼン・スピロン・レッドC-BH(保土ケ谷化学)

2.0部

ジエチレングリコール

8.0部

グリセリン

10.0部

合成例3で合成したポリマーC-2

7.5部

水

72.5部

200mlのフラスコにエイゼン・スピロン・レッドC-BH(保土ケ谷化学)2g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを8g、イオン交換水を80gを添加して、60℃で2時間攪拌し、0.8μm径のメンブランフィルターを用いてろ過を行ない、インクジェット

プリンター用インクを得た。このものに、上記合成例3で合成したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液Cをそれぞれを2.0重量%、5.0重量%添加し、室温にて10時間攪拌した。

#### 【0037】

#### 調製例3 染料系インクジェット用水性インクの調製

ポリジメチルシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

Kayanol Red 3BL(日本化薬)

2.0部

ジエチレングリコール

8.0部

グリセリン

10.0部

合成例4で合成したポリマーC-2

2.0部

水

78.0部

200mlのフラスコにKayanol Red 3BL(日本化薬)2g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを8g、イオン交換水を80gを添加して、60℃で2時間攪拌し、0.8μm径のメンブランフィルターを用いてろ過を行ない、インクジェットプリン

ター用インクを得た。このものに、上記合成例4で合成したポリジメチルシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液Dをそれぞれを2.0重量%、5.0重量%添加し、室温にて10時間攪拌した。

#### 【0038】

調製例4 顔料系インクジェット用水性インクの調製  
ポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

カーボンブラック	4.0部
スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩	1.0部
プロピレングリコール	10.0部
グリセリン	5.0部
合成例2で合成したポリマーB	0.5部
安息香酸ソーダ	1.0部
ペンゾトリアゾール	0.5部
キサンタンガム	0.3部
水	77.7部

上記成分中、まず水30部にキサンタンガムをママコのできないように少量づつ加え、完全に攪拌溶解し、それに、カーボンブラック、スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩及び水46.2部をサンドミルにて1時間分散後この各成分を加え攪拌溶解したものに加え1時間攪拌、濾過して黒色インクを得た。  
【0039】

調製例5 顔料系インクジェット用水性インクの調製  
ポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

カーボンブラック	5.0部
スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩	1.0部
プロピレングリコール	20.0部
グリセリン	5.0部
合成例3で合成したポリマーC-2	7.5部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	1.0部
ペンゾトリアゾール	0.5部
キサンタンガム	0.3部
水	59.7部

上記成分中、カーボンブラック、スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩及び水をサンドミルにて1時間分散後、残りの各成分を混合し攪拌溶解し、濾過して黒色インクを得た。  
【0040】

調製例6 顔料系インクジェット用水性インクの調製  
ポリジメチルシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

銅フタロシアニンブルー	4.0部
スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩	1.0部
プロピレングリコール	5.0部
グリセリン	5.0部
合成例4で合成したポリマーD	2.0部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.5部
ペンゾトリアゾール	0.5部
キサンタンガム	0.3部
水	81.7部

上記成分中、まず水30部にキサンタンガムをママコのできないように少量づつ加え、完全に攪拌溶解し、それに銅フタロシアニンブルー、スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩及び水53.6部をサンドミルにて1時間分散後この各成分を加え攪拌溶解したものに加え1時間攪拌、濾過して黒色インクを得た。

【0041】効果例

効果例1 インクの調製および耐水性の評価

上記のように調製したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含む水性インク組成物をヒューレット・パッカード社製デスクライタ550Cを使用して、再生紙((株)NBSリコー社製NBS PAPER)に、べた、文字等を印字した。耐水性の評価は、再生紙上に印字された画像や文字の水への接触角は下表の通りであった。また、塗膜表面における水の接触角は協和界面科学(株)製、接触角計CA-DT・A型を用いて測定した。

【表1】

添加量 (重量%)	水 へ の 接 触 角 [°]					
	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6
2.0	117	116	119	117	113	114
5.0	121	120	122	120	119	117

## 【0042】効果例2 耐水性の評価

市販されている日本ヒューレット・パカード（株）社製プリントカートリッジ黒（製品番号51626Aまたは51645A）あるいはプリントカートリッジカラー（製品番号51625Aまたは51641A）に含まれるインク組成物、キャノン（株）社製ブラックBJカートリッジBC-20、ブラックBJカートリッジBCI-21インクカートリッジBCI-21BlackあるいはインクカートリッジBCI-21Colorに含まれるインク組成物、セイコーエプソン（株）製インクカ

ートリッジ（型番MJIC4、MJIC2）、カラーインクカートリッジ（型番MJIC4C、MJIC2C）に含まれるインク組成物に上記合成例2で調製したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液を1.0重量%添加し、効果例1と同様に、再生紙上に印字された画像や文字の水への接触角を測定することにより耐水性の評価を行なった。各試料の水への接触角は下表の通りであった。

【表2】

51626A インク組成物	51625A インク組成物	BCI-21 BLACK インク組成物	BCI-21 COLOR インク組成物	MJIC4 インク組成物	MJIC4 インク組成物
115°	117°	120°	119°	116°	115°

## 【0043】効果例3

上記のように調製したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含む水性インク組成物をヒューレット・パカード社製デスクライタース550Cを使用して、再生紙（（株）NBSリコー社製NBS PAPE R）に、べた、文字等を印字した。印字表面の元

素分析をX線光電子分光法を使用し、光電子の脱出角度が15度の値を塗膜表面におけるけい素の含有量として測定を行ったところ、けい素の含有量は、表1に示す通りであった。比較のために合成例2～4の化合物を添加しない場合も測定を行った。

【表3】

添加量 (重量%)	表面のけい素含有量 [%]					
	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6
2.0	20	20	20	18	19	21
5.0	20	22	23	20	21	22

## 【0044】効果例4 耐水性の評価

上記のように調製したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含む水性インク組成物をヒューレット・パカード社製デスクライタース550Cを使用して、再生紙（（株）NBSリコー社製NBS PAPE R）に、べた、文字等を印字した。耐性の評価は、水滴を1滴印字面に落とし、自然乾燥後印字面ににじみがないことで行った。ポリオルガノシロキサン含有両親媒性ポリマーを含む水性インク組成物ではにじみが見られなかったか、わずかににじみ程度であった。これ

に対して、ポリオルガノシロキサン含有両親媒性ポリマーを含まない水性インク組成物ではにじみが認められた。

## 【0045】比較例

ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを添加しないインク（市販のインクジェット用インク）の水の接触角は、以下の通りであった。

## 【0046】

【表4】

51626A インク組成物	51626A インク組成物	BCI-21 BLACK インク組成物	BCI-21 COLOR インク組成物	MJIC4 インク組成物	MJIC4 インク組成物
65*	67*	70*	69*	68*	64*

【0047】

【発明の効果】本発明の水性インク組成物を使用することにより、被記録物上に形成された文字や画像等が耐水性を有し、かつノズルの目詰まりが起りにくく、染料

あるいは顔料等の着色剤の分散安定性に優れたインクジェットプリンター用インク添加剤を使用することができる。